

Cellulose fibre and film prodn

Patent number: DE4219658
Publication date: 1993-12-23
Inventor: MICHELS CHRISTOPH DR (DE); MARON REINHARD DR (DE); BERGHOF KLAUS (DE)
Applicant: THUERINGISCHES INST TEXTIL (DE)
Classification:
- **international:** D01F2/02; C08L1/02; C08J5/18; D06N3/02
- **european:** B29C55/00; C08J5/18; D01F2/00
Application number: DE19924219658 19920616
Priority number(s): DE19924219658 19920616

Report a data error here

Abstract of DE4219658

Producing cellulose fibres, filaments and film (I) is effected by the dry-wet extrusion method from a soln. of cellulose in a water-contg. tert. amine N-oxide, esp. N-methylmorpholine N-oxide (MMNO). The process comprises extruding the soln. through a die into a non-precipitating medium (II), orienting the cellulose molecules by drawing the extruded stream of soln. in medium (II) and then precipitating the cellulose by contact with a pptn. medium (III) with no appreciable stretching. A stream of soln. with preoriented cellulose molecules is produced by the shear gradient in the die channel, and the stream is drawn out in medium (II) with draw ratio V = less than 3.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 42 19 658 A 1

⑤ Int. Cl.⁵:
D 01 F 2/02
C 08 L 1/02
C 08 J 5/18
D 06 N 3/02

⑳ Aktenzeichen: P 42 19 658.2
㉔ Anmeldetag: 16. 6. 92
㉕ Offenlegungstag: 23. 12. 93

DE 42 19 658 A 1

㉑ Anmelder:
Thüringisches Institut für Textil- und
Kunststoff-Forschung eV, 07407 Rudolstadt, DE

㉒ Vertreter:
Fechner, J., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 53773
Hennef

㉓ Erfinder:
Michels, Christoph, Dr., O-6820 Rudolstadt, DE;
Maron, Reinhard, Dr., O-6822 Rudolstadt, DE;
Berghof, Klaus, O-6820 Rudolstadt, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern

⑤7 Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, wie Fasern und Folien, aus einer Lösung von Cellulose in einem ein Nicht-Lösungsmittel enthaltenden N-Oxid eines tertiären Amins, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid, durch Extrudieren der Lösung durch ein Formwerkzeug in ein die Cellulose nicht ausfällendes Medium, Orientieren der Cellulosemoleküle durch Verzug des extrudierten Lösungsstrahls in diesem Medium und Ausfällen der Cellulose aus dem Lösungsstrahl durch Berührung mit einem Fällmedium ohne wesentliche Verstreckung, dadurch gekennzeichnet, daß man durch das Schergefälle in dem Formwerkzeugkanal einen Lösungsstrahl mit vororientierten Cellulosemolekülen erzeugt und den Verzug dieses Lösungsstrahls in dem nicht ausfällenden Medium in einem Verhältnis V in dem Bereich $V < 3$ durchführt. Durch den geringen Spinnverzug wird die Sicherheit des Spinnbetriebs erhöht, die Verzugstrecke in dem nicht ausfällenden Medium wird verkürzt und die Anzahl der Düsenbohrungen pro Flächeneinheit kann erhöht werden. Dehnungswerte und Schlingenfestigkeitswerte der ersponnenen Fasern werden verbessert.

DE 42 19 658 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, wie Fasern, Folien und dergl., aus einer Lösung von Cellulose in einem ein Nicht-Lösungsmittel enthaltenden N-Oxid eines tertiären Amins, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid, durch Extrudieren der Lösung durch ein Formwerkzeug in ein die Cellulose nicht ausfällendes Medium, Orientieren der Cellulosemoleküle durch Verzug des extrudierten Lösungsstrahls in diesem Medium und Ausfällen der Cellulose aus dem Lösungsstrahl durch Berührung mit einem Fällmedium ohne wesentliche Verstreckung.

Aus der DE-C-29 13 589 ist die Trocken-Naßverspinnung von Celluloselösungen in N-Methylmorpholin-N-oxid/Wasser-Gemischen bekannt. Dabei soll das Verstreckungsverhältnis in dem zwischen der Düse und dem Koagulationsbad befindlichen nicht-ausfällenden Medium wenigstens 3 betragen. Die in den Beispielen angegebenen Werte für das Verstreckungsverhältnis reichen von 3,6 bis 798. Die Verstreckungsstrecken zwischen Düse und Koagulationsbad sind mit 50 bzw. 305 mm angegeben. Das Spinn-Verstreckungsverhältnis wird dabei ausschließlich über die Abzugsgeschwindigkeit variiert, was zu Fasern mit unterschiedlichen Feinheiten führt. Es hat sich aber gezeigt, daß die Festigkeit und andere durch den Zugversuch feststellbare Fasereigenschaften von der Feinheit nicht unabhängig sind, sondern daß Fasern mit grober Feinheit, auch wenn sie nach dem gleichen Verfahren hergestellt werden, eine niedrigere spezifische Festigkeit aufweisen als feinere Fasern. Es wäre daher von Vorteil, neben dem Spinnverzug eine zweite Einflußgröße zur Verfügung zu haben, durch welche die Festigkeits- und Dehnungseigenschaften der Faser bzw. Folie beeinflußt werden können. Dies wäre auch deshalb vorteilhaft, weil dann der praktische Spinnverzug auf Werte unter 3 verringert werden könnte, ohne daß dies eine Verschlechterung der Faser- und Folieneigenschaften zur Folge hätte. Außerdem könnte durch eine Herabsetzung des Spinnverzugs die Störanfälligkeit des Spinnbetriebs verringert werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, wie insbesondere Fasern und Folien, aus einer Lösung von Cellulose in einem ein Nicht-Lösungsmittel enthaltenden N-Oxid eines tertiären Amins nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren zu schaffen, bei dem die gewünschten Festigkeitseigenschaften des Formkörpers nur teilweise durch den Verzug in dem nicht ausfällenden Medium zwischen Formwerkzeug und Fällmedium und darüber hinaus durch eine weitere Einflußgröße bei der Verspinnung erreicht werden können. Insbesondere soll der Spinnverzug mit dem Ziel verringert werden, die Sicherheit des Spinnbetriebs zu erhöhen. Darüber hinaus soll auch die Verzugsstrecke zwischen dem Formwerkzeug und dem Fällmedium verkürzt werden. Außerdem soll die Anzahl der Düsenbohrungen pro Flächeneinheit erhöht werden. Schließlich sollen auch die Festigkeitseigenschaften der Formkörper, insbesondere die Dehnungswerte und die Schlingenfestigkeitswerte der ersponnenen Fasern verbessert werden.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man durch das Schergefälle in dem Formwerkzeugkanal einen Lösungsstrahl mit vororientierten Cellulosemolekülen erzeugt und den Verzug dieses Lösungsstrahls in dem nicht ausfällenden Medium in einem Verhältnis V in dem Bereich $V < 3$ durchführt.

Durch das erfindungsgemäß im Formwerkzeugkanal herrschende Schergefälle wird eine Vororientierung der Cellulosemoleküle erreicht, so daß man mit einem vergleichsweise geringen Spinnverzug die Festigkeitswerte der nach dem bekannten Verfahren hergestellten Fasern erreicht und teilweise übertrifft. Es konnte festgestellt werden, daß die im Formwerkzeugkanal erzeugte Orientierung der Cellulosemoleküle in der anschließenden Aufweitungszone des Lösungsstrahls nach dem Verlassen des Kanals nicht wieder verschwindet, sondern sich wenigstens teilweise zu der durch den Verzug erzeugten Orientierung addiert. Im Ergebnis werden wenigstens teilweise verbesserte Festigkeitswerte der erzeugten Formkörper erreicht, und durch den verringerten Verzug wird die Störanfälligkeit (Fadenriß) verringert und der Spinnbetrieb erleichtert. Im allgemeinen wird der Verzug in einem Verhältnis in dem Bereich $0,5 < V < 3$, vorzugsweise in dem Bereich $1,0 < V < 3$ durchgeführt. In den überwiegenden Fällen liegt der Verzug in dem Bereich $1,4 < V < 3$.

Verzüge $V < 1$ können eintreten, wenn z. B. mit Düsenlochdurchmessern zwischen 50 und 70 µm eine Faser mit höherem Titer (Woll-Typ; 0,36 bis 0,42 tex) ersponnen wird. Dann wird sich bei unveränderter Cellulosekonzentration und Endabzugsgeschwindigkeit wegen der notwendigerweise höheren Lösungsmenge, die in der Zeiteinheit durch die Düse gefördert werden muß, eine höhere Ausspritzgeschwindigkeit ergeben, die zu einem $V < 1$, d. h. zu einer Stauchung führt. Analog liegen die Verhältnisse, wenn die Ausspritzgeschwindigkeit sich erhöht, weil wegen einer geringeren Cellulosekonzentration (z. B. bei einem höheren DP) mehr Lösung pro Zeiteinheit durch die Düse gefördert werden muß.

Bei der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Faserherstellung erzeugt man die Vororientierung in dem aus der Düse austretenden Spinnstrahl durch ein Schergefälle in dem Düsenkanal $\dot{\gamma} > 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Dabei gilt für das Schergefälle

$$\dot{\gamma} = \frac{4 \cdot \dot{V}}{\tilde{\mu} \cdot R^3},$$

wobei \dot{V} die Volumengeschwindigkeit durch den Düsenlochquerschnitt und R den Radius des kreisförmigen Düsenlochquerschnitts bedeuten. Der genannte Zahlenwert für das Schergefälle gilt bei einer Endabzugsgeschwindigkeit von 50 m/min. Bei geringeren Endabzugsgeschwindigkeiten kann der minimale Grenzwert für $\dot{\gamma}$ entsprechend geringer als $3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, aber nicht kleiner als $3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ sein. Der kleinere Wert gilt für die Randbedingungen: 70 µm Düsenlochdurchmesser; 8 m/min Endabzugsgeschwindigkeit; $V = 3$; 10,5 Gew.-% Cellulose

in der Lösung.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Folienherstellung erzeugt man die Vororientierung durch ein Schergefälle im Schlitzdüsenkanal von $\dot{\gamma} > 1,3 \cdot 10^4 \text{s}^{-1}$. Diesem Grenzwert liegt die Beziehung

$$\dot{\gamma} = \frac{6 \cdot \dot{V}}{B \cdot H^2}$$

zugrunde, in der \dot{V} die o.a. Bedeutung hat und B die Schlitzlänge und H die Schlitzbreite bedeuten. Der Grenzwert gilt ebenfalls für die Endabzugsgeschwindigkeit von 50 m/min. Bei geringeren Endabzugsgeschwindigkeiten verringert sich auch der Grenzwert für $\dot{\gamma}$, aber nicht unter $\dot{\gamma} = 1,3 \cdot 10^4 \text{s}^{-1}$. Der kleinere Wert gilt für die Randbedingungen: 200 μm Schlitzbreite, 10 m/min Endabzugsgeschwindigkeit, $V = 3, 10,5 \text{ Gew.-% Cellulose}$ i.d. Lösung.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt der Verzug in dem nicht ausfällenden Medium auf einer Strecke in dem Bereich von 2 bis 48 mm, vorzugsweise von 2 bis 20 mm. Der im Vergleich zum Stand der Technik verringerte Verzug ermöglicht eine Verkürzung der Verzugsstrecke und damit eine kompaktere Spinnapparatur.

Vorzugsweise erfolgt die Berührung des Lösungsstrahls mit dem Fällmedium im Gleichstrom in einem Spinntrichter. Dabei steht die Achse des Spinntrichters im wesentlichen senkrecht und ist die Strömung des Fällmediums von oben nach unten gerichtet. Die Strömung des Fällmediums durch den Spinntrichter wird im allgemeinen durch den freien Fall erzeugt. Der Verzug wird dann so erreicht, daß die ausfallende Fadenschar von dem durch den Spinntrichter strömenden Fällmedium im wesentlichen auf ihre Abzugsgeschwindigkeit beschleunigt wird. In Abhängigkeit von Kapillaranzahl, Filamenttiter und Ausgangsquerschnitt des Spinntrichters werden weniger als 30% der Spinnbadgeschwindigkeit auf die Fadenschar übertragen. Dabei ist die Spinntrichtertlänge x so zu dimensionieren, daß unter Berücksichtigung des Überstands Δx der Spinnbadoberfläche über der Spinntrichteroberkante gemäß der Formel

$$v = \sqrt{2 g(x + \Delta x)}$$

für die Endgeschwindigkeit des Fällmediums an dem unter dem Spinntrichter befindlichen Umlenkorgan die Zugangsgeschwindigkeit der Fadenschar im wesentlichen gleich ihrer Abzugsgeschwindigkeit ist, so daß die Reibung gegen null geht und damit eine unkontrollierte Verstreckung des ausgefällten Cellulosefadens vermieden wird. Die Nachverstreckung des ausgefällten Fadens würde seine textilphysikalischen Parameter, insbesondere die Dehnung nachteilig beeinflussen. Der Spinntrichter trägt dazu bei, daß die durch das Schergefälle im Formwerkzeug und den Fadenverzug in dem nicht ausfällenden Medium erzeugte Molekülorientierung und damit die durch die Ausfällung fixierten Festigkeitseigenschaften nicht durch eine zusätzliche Verstreckung des ausgefällten Cellulosefadens beeinträchtigt werden. Die Benutzung des Spinntrichters hat ferner den Vorteil, daß die Handhabbarkeit des Verfahrens, insbesondere beim Anspinnen, wesentlich vereinfacht wird.

Zweckmäßigerweise wird die Lösung der Cellulose mit einer Temperatur in das nicht ausfällende Medium extrudiert, die in dem Bereich von 70 bis 115°C, vorzugsweise von 70 bis 95°C liegt. Es hat sich gezeigt, daß durch eine Absenkung der Spinntemperatur eine Verbesserung der Faserwerte erreicht wird, und zwar sowohl eine Steigerung der Dehnungswerte als auch der Festigkeiten. Die niedrigeren Spinntemperaturen führen aufgrund der dadurch angestiegenen Viskosität der Spinnlösung zu einer höheren Vororientierung der Cellulosemoleküle in dem Düsenkanal, was zu besseren textilphysikalischen Werten der Fasern führt. Das nicht ausfällende Medium ist im allgemeinen gasförmig. Insbesondere besteht es aus Luft oder Stickstoff.

Die Temperatur des ausfällenden Mediums wird zweckmäßigerweise in dem Bereich von -2 bis +20°C, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 10°C gehalten. Sie liegt damit vorzugsweise unter der in DE-C-29 13 589 angegebenen Fällbadtemperatur. Das ausfällende Medium kann aus Wasser oder verdünnten wäßrigen Lösungen des zur Lösung der Cellulose eingesetzten Aminoxids bestehen.

Vorzugsweise wird die Celluloselösung durch ein Formwerkzeug extrudiert, dessen zylindrische Düsenkanäle einen Durchmesser in dem Bereich von 50 bis 120 μm , insbesondere in dem Bereich von 50 bis 70 μm haben. Durch den im Vergleich zum Stand der Technik verringerten Düsenlochdurchmesser wird das für die Molekülorientierung im Düsenkanal erforderliche Schergefälle erreicht. Bei der Herstellung von Folien wird die Celluloselösung zweckmäßigerweise durch ein Formwerkzeug extrudiert, dessen Schlitze eine Breite von 50 bis 200 μm haben. Es hat sich gezeigt, daß mit abnehmender Schlitzbreite die physikalischen Werte wie Knotendehnung und Knotenfestigkeit von Folienbändchen zunehmen.

Der Cellulosegehalt der zu extrudierenden Lösung liegt in dem Bereich von 6 bis 16 Gew.-%, vorzugsweise in dem Bereich von 7 bis 12 Gew.-%. Die Lösung enthält neben dem N-Oxid, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid, etwa 10 bis 14 Gew.-%, insbesondere etwa 12 Gew.-% Wasser (Lösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat).

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können nicht nur Fasern und Filamente hergestellt werden, sondern auch Folien, die vielseitig einsetzbar sind. So können Folienbändchen als Erntebindegarn verwendet werden, das verrottbar und im Rindermagen abbaubar ist. Es können auch Schlauchfolien hergestellt werden, die in der Lebensmittelindustrie einsetzbar sind.

Die Figur zeigt schematisch eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens benutzte Apparatur und die Dimensionierung des Spinntrichters mit Bezug auf die Tabelle IV. In dem Fällbadbehälter 1 ist ein Spinntrichter 2 derart fest installiert, daß sein Unterteil durch den Boden des Behälters 1 nach unten ragt. Der Eingangsdurchmesser des Spinntrichters 2 ist mit ED bezeichnet, der Ausgangsdurchmesser mit AD. Die Spinntrichterlänge trägt die Bezeichnung SL. Der Abstand der Unterseite der Spinnöse 3 von der Oberseite 4 des Spinnbades, d. h. die Verzugsstrecke ist mit VS bezeichnet, der Überstand des Spinnbades über der Oberkante des Spinntrichters 2 mit Δx . Die ersponnene Fadenschar 5 wird von dem in dem Trichter 2 fallenden Spinnbad soweit beschleunigt, daß die Zuliefergeschwindigkeit der zusammengeführten Fadenschar zum Umlenkorgan 6 etwa gleich der Abzugsgeschwindigkeit ist, so daß praktisch keine Nachver Streckung an dem Umlenkorgan 6 eintritt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend durch die Beispiele näher erläutert, wobei auch nicht unter die Erfindung fallende Beispiele zum Vergleich angegeben sind.

Beispiele 1 bis 3

Eine in einem beheizbaren Mischer hergestellte Lösung von Holzzellstoff in N-Methylmorpholin-N-oxid/Wasser (etwa Monohydrat) mit einem Cellulosegehalt von 7,8 Gew.-% wird aus einem Vorratsbehälter über eine Zahnradpumpe Spinnösen mit Düsenlochdurchmessern von 50, 60 und 70 μm zugeführt. Bei einer Düsentemperatur von 95°C durchlaufen die aus den Düsen austretenden Fäden der Spinnlösung einen 11 mm breiten Luftspalt, in dem sie einem Verzug von 1,4, 2,1 bzw. 2,8 unterzogen werden, bevor sie in eine verdünnte wäßrige Aminoxidlösung als Spinnbad bzw. Fällmedium eintreten, deren Temperatur bei 7,5°C liegt. Die Fäden werden durch einen mit dem Spinnbad gespeisten Spinntrichter mit den Abmessungen SL = 450 mm, ED = 90 mm und AD = 6 mm (vergl. Figur), dessen Gestaltung hinsichtlich Länge, Strömungsprofil und Strömungsgeschwindigkeit Einfluß auf die Fasereigenschaften hat, mit einer Aufwickelgeschwindigkeit von 50 m/min abgezogen, gesammelt und anschließend zu einer Stapellänge von 34 bis 38 mm geschnitten.

Vergleichsbeispiel 1 und 2

Es wird wie in den Beispielen 1 bis 3 gearbeitet, wobei jedoch die Düsenlochdurchmesser 80 μm und 90 μm , die Spinnverzüge 3,7 bzw. 4,7 und die Schergefälle $2,25 \cdot 10^4 \text{s}^{-1}$ bzw. $1,58 \cdot 10^4 \text{s}^{-1}$ betragen.

Die Tabelle I zeigt den Einfluß des Schergefälles und des Spinnverzugs auf die textilphysikalischen Werte der nach den Beispielen 1 bis 3 und Vergleichsbeispielen 1 und 2 erhaltenen Fasern. Es ist ersichtlich, daß die Faserwerte durch das Schergefälle in der Bohrung und den Spinnverzug bei gleichbleibender Faserfeinheit in der Weise beeinflusst werden, daß trotz geringem Spinnverzug die Werte für die Reißdehnung im trockenen und nassen Zustand sowie für die Schlingenreißkraft ansteigen. Da die Reißdehnungs- und Schlingenreißkraftwerte als Kriterium für die Verarbeitbarkeit und das Gebrauchswertverhalten beeinflussende Sprödigkeit von Cellulosefasern angesehen werden, ist dies ein Weg, diese Eigenschaften günstig zu beeinflussen. Aus der Tabelle I ist auch ersichtlich, daß die Trocken- und Naßfestigkeiten trotz eines Spinnverzugs von weniger als 3 auf einem hohen Niveau liegen.

Tabelle I

	Bohrungs- durchmesser μm	Bohrungs- dichte cm^{-2}	Scherge- fälle $10^4 \cdot \text{s}^{-1}$	Verzug	Titer tex	Faserverte				
						Dehnung %		Festigkeiten mN/tex		
						trocken	naß	trocken	naß	Schlinge
Beisp. 1	50	160	9,52	1,4	0,143	14	17	360	298	142
Beisp. 2	60	160	5,29	2,1	0,145	13	16	372	305	139
Beisp. 3	70	160	3,40	2,8	0,146	12	16	387	310	135
Vergleichs- beispiel 1	80	95	2,25	3,7	0,147	12	15	400	319	126
Vergleichs- beispiel 2	90	95	1,58	4,7	0,149	11	14	405	326	121

Beispiele 4 und 5

In einem heizbaren Mischer wird eine Lösung von Holzzellstoff in N-Methylmorpholin-N-oxid/Wasser mit einem Cellulosegehalt von 10,5 Gew.-% hergestellt und daraus analog den Beispielen 1 und 2 durch Spinnösen mit 50 μm bzw. 60 μm Düsenlochmesser Fasern ersponnen.

Vergleichsbeispiele 3 und 4

Es wird wie in Beispiel 4 gearbeitet, wobei jedoch die Verspinnung durch Düsen mit Lochdurchmessern von 70 μm und 90 μm erfolgt.

Die in Tabelle II zusammengestellten ermittelten Faserwerte der Beispiele 4 und 5 und der Vergleichsbeispiele

3 und 4 zeigen, daß auch bei höherer Cellulosekonzentration trotz eines geringen Spinnverzugs bei hohem Schergefälle in der Düsenbohrung die Werte für die Reißdehnung, trocken und naß, sowie für die Schlingenreißkraft ansteigen, und daß das Niveau der textilphysikalischen Werte mit zunehmender Cellulosekonzentration ansteigt. Dies beruht darauf, daß die durch die höhere Cellulosekonzentration angestiegene Viskosität der Spinnlösung zu einer stärkeren Orientierung der Cellulosemoleküle bei vergleichbaren Lineargeschwindigkeiten der Spinnlösung im Düsenlochkanal führt. Damit lassen sich bei einem Spinnverzug von 2,8 Fasern herstellen, die bei einer Feinheit von 0,143 tex Festigkeitswerte von 440 mN/tex bzw. Naßfestigkeitswerte von 370 mN/tex aufweisen, während nach der DE-C-29 13 589 bei einem Spinnverzug von 3,6 nur Festigkeitswerte von 168 mN/tex bzw. 71 mN/tex erreicht werden.

Tabelle II

	Bohrungs- durchmesser μm	Scherge- fälle 10^4 s^{-1}	Verzug	Titer tex	Faserwerte				
					Dehnung %		Festigkeiten mN/tex		
					trocken	naß	trocken	naß	Schlinge
Beisp. 4	50	7,02	1,9	0,141	15	18	434	360	175
Beisp. 5	60	3,97	2,8	0,143	14	17	440	370	170
Vergleichs- beispiel 3	70	2,50	3,8	0,148	14	16	443	376	160
Vergleichs- beispiel 4	90	1,19	6,2	0,140	13	15	448	395	153

Beispiele 6 bis 12

In einem heizbaren Mischer wird eine Lösung von Holzzellstoff in N-Methylmorpholin-N-oxid/Wasser mit einem Cellulosegehalt von 7,8 Gew.-% hergestellt und analog Beispiel 5 Fasern daraus hergestellt. Dabei wurde die über die Düsentemperatur eingestellte Spinn temperatur zwischen 70 und 115°C variiert, wie aus Tabelle III ersichtlich ist. Durch Zugversuche wurden die Faserwerte bestimmt. Dabei hat sich gezeigt, daß bei niedrigeren Spinn temperaturen auf Grund der dadurch angestiegenen Viskosität der Spinnlösung, die zu einer höheren Orientierung der Cellulosemoleküle im Düsenkanal führt, bessere textilphysikalische Werte der Fasern erreicht werden.

Beispiele 13 bis 16

Zur Veranschaulichung des Einsatzes unterschiedlich dimensionierter Spinntrichter bei der Filamentherstellung wird eine Lösung, bestehend aus 6,10 Gew.-% Cellulose (Cuoxam DP 550), 93,88 Gew.-% N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat und 0,02 Gew.-%

Tabelle III

Beispiel Nr.	Spinn temp. °C	Titer tex	Faserwerte				
			Dehnung %		Festigkeiten mN/tex		
			trocken	naß	trocken	naß	Schlinge
6	70	0,156	12	13	483	407	149
7	75	0,150	11	13	480	403	146
8	80	0,153	11	12	478	395	139
9	85	0,155	10	12	472	385	129
10	90	0,154	10	12	462	367	120
11	95	0,153	10	12	448	343	112
12	115	0,156	9	11	316	222	80

eines Stabilisators bei 85°C durch Spinn düsen mit unterschiedlicher Anzahl von Kapillaren ($D = 120 \mu\text{m}$ bzw. $100 \mu\text{m}$; $L = 2 D$) entsprechend Tabelle IV gepreßt. Die Fadenschar wird im Luftspalt (10 mm) zwischen Spinn düsenaustritt und Spinnbadeintritt im Bereich 2,2 bis 2,7 verzogen, ca. 20 mm unterhalb der Spinnbadoberfläche von einem Spinntrichter aus Glas mit den in Tabelle IV angegebenen Dimensionen (vergl. Figur) axial erfaßt, abgezogen und mit einer Geschwindigkeit von 50 m/min einem Umlenkorgan zugeführt. Der Spinntrichter ist so dimensioniert, daß die Zuführ geschwindigkeit durch den Spinntrichter gleich oder wenig geringer als

die Abzugsgeschwindigkeit der nachfolgenden Waschanlage für den NMMNO-Austausch ist. Nach dem Waschen passiert das Filamentgarn eine Avivierung, wird getrocknet und von einem fadenspannungsgesteuerten Wickler aufgenommen. Den Fadenlauf während des Erspinnens zeigt die Figur, die Parameter der Spinntrichter in Abhängigkeit vom Titer, Kapillardurchmesser und Abzugsgeschwindigkeit die Tabelle IV.

Tabelle IV

Beispiel Nr.	Kapillar- durchmesser μm	Titer ¹⁾ tex	Abzugsge- schwindigkeit m/min	Spinn- verzug	Spinntrichterdimension		
					SL mm	ED mm	AD mm
13	120	12 (36)	40	2,3	400	90	6
14	120	7,2(24)	50	2,6	450	75	4,7
15	120	7,2(18)	70	2,7	620	75	4,7
16	100	12 (48)	50	2,2	450	90	6

¹⁾Die Zahlen in Klammern bedeuten die Anzahl der zum Filamentgarn gehörenden Einzelkapillaren.

Beispiele 17 bis 19 und Vergleichsbeispiele 5 und 6

In einem beheizbaren Mischer wird eine Lösung von Holzzellstoff in N-Methylmorpholin-N-oxid/Wasser (Monohydrat) mit einem Cellulosegehalt von 10,5 Gew.-% hergestellt und aus einem Vorratsgefäß über eine Zahnradschnecke einer Schlitzdüse mit einer Schlitzlänge von 4 cm und Schlitzbreiten von jeweils 0,03 cm, 0,02 cm, 0,015 cm, 0,010 cm bzw. 0,005 cm zugeführt. Bei einer Düsentemperatur von 70°C durchläuft der aus der Düse austretende Film der Spinnlösung einen 12 mm breiten Luftspalt und gelangt dann in eine verdünnte wäßrige Lösung des Aminoxids als Spinnbad, deren Temperatur bei 5,5°C liegt. Die im Spinnbad ausgefällte Cellulosefolie wird mit einer Endabzugsgeschwindigkeit von 50 m/min abgezogen, mittels Durchleiten durch mehrere Waschbäder aminoxidfri gewaschen und getrocknet. Die Dicke der Folie beträgt etwa 12 μm .

Es wurden die textilphysikalischen Werte der erhaltenen Folienbündchen bestimmt. Die in der Tabelle V angegebenen Werte zeigen, daß trotz eines Spinnverzugs von weniger als 3 Folien mit sehr guten physikalischen Eigenschaften erhalten werden. Besonders die Knotenfestigkeit und die Knotendehnung, die für verschiedene Einsatzgebiete von Folienbündchen — auch in weiterverarbeiteter Form — von Bedeutung sind, steigen, mit fallendem Spinnverzug und wachsendem Schergefälle.

Tabelle V

	Schlitzgröße Länge x Breite cm x cm	Scherge- fälle 10^4 s^{-1}	Verzug	Titer tex	Physik. Werte d. Folienbündchen			
					Dehnung %		Festigkeit cN/tex	
					trocken	Knoten	trocken	Knoten
Beisp. 17	4 x 0,005	12,0	0,83	305	10,0	4,4	14,8	7,3
Beisp. 18	4 x 0,010	3,0	1,66	300	9,4	3,8	15,5	6,9
Beisp. 19	4 x 0,015	1,33	2,5	311	9,1	3,5	16,2	6,5
Vergl.- Beisp. 5	4 x 0,02	0,75	3,3	305	8,5	3,0	16,9	6,1
Vergl.- Beisp. 6	4 x 0,03	0,33	5,0	309	7,5	2,1	18,3	5,3

Unter Verzug ist hier das Spinn-Verstreckungsverhältnis zu verstehen, das die Lineargeschwindigkeit des ausgefällten Formkörpers geteilt durch die Lineargeschwindigkeit der das Werkzeug verlassenden Lösung ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, wie Fasern und Folien, aus einer Lösung von Cellulose in einem ein Nicht-Lösungsmittel enthaltenden N-Oxid eines tertiären Amins, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid, durch Extrudieren der Lösung durch ein Formwerkzeug in ein die Cellulose nicht ausfällendes Medium, Orientieren der Cellulosemoleküle durch Verzug des extrudierten Lösungsstrahls in diesem Medium und Ausfällen der Cellulose aus dem Lösungsstrahl durch Berührung mit einem Fällmedium ohne wesentliche Verstreckung, dadurch gekennzeichnet, daß man durch das Schergefälle im Formwerkzeugkanal einen Lösungsstrahl mit vororientierten Cellulosemolekülen erzeugt und den Verzug

dieses Lösungsstrahls in dem nicht ausfällenden Medium in einem Verhältnis V in dem Bereich $V < 3$ durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Faserherstellung die Vororientierung durch ein Schergefälle im Spinndüsenkanal $\dot{\gamma} > 3 \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$ erzeugt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Folienherstellung die Vororientierung durch ein Schergefälle im Schlitzdüsenkanal $\dot{\gamma} > 1,3 \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$ erzeugt. 5

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den Verzug in einem Verhältnis in dem Bereich $0,5 < V < 3$, vorzugsweise in dem Bereich $1,0 < V < 3$ durchführt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Verzug in dem nicht ausfällenden Medium auf einer Strecke in dem Bereich von 2 bis 48 mm, vorzugsweise in dem Bereich von 2 bis 20 mm durchführt. 10

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Berührung des Lösungsstrahls mit dem Fällmedium im Gleichstrom in einem Spinntrichter erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Verzug dadurch erreicht wird, daß der ausfallende Formkörper von dem durch den Spinntrichter strömenden Fällmedium im wesentlichen auf seine Abzugsgeschwindigkeit beschleunigt wird. 15

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung der Cellulose mit einer Temperatur in das nicht ausfällende Medium extrudiert wird, die in dem Bereich von 65 bis 115°C, vorzugsweise in dem Bereich von 70 bis 95°C liegt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des ausfallenden Mediums in dem Bereich von -2 bis $+20^\circ\text{C}$, vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 10°C gehalten wird. 20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Celluloselösung durch ein Formwerkzeug extrudiert wird, dessen zylindrische Düsenkanäle einen Durchmesser in dem Bereich von 50 bis 120 μm , vorzugsweise in dem Bereich von 50 bis 70 μm haben. 25

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Celluloselösung durch ein Formwerkzeug extrudiert wird, dessen Schlitze eine Breite in dem Bereich von 50 bis 200 μm haben.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Cellulosegehalt der Lösung in dem Bereich von 5 bis 16 Gew.-%, vorzugsweise in dem Bereich von 6 bis 12 Gew.-% liegt. 30

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

35

40

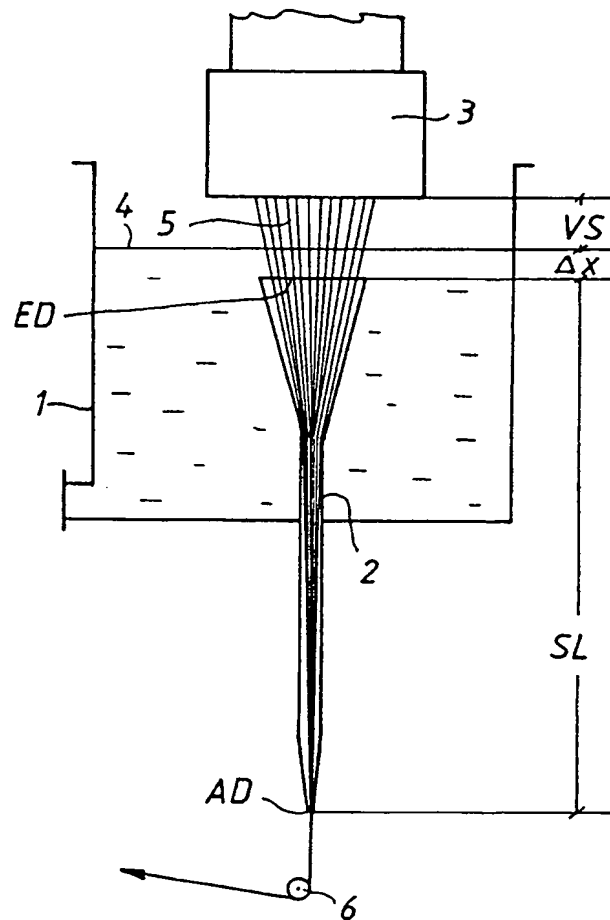
45

50

55

60

65



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ ~~GRAY~~ SCALE DOCUMENTS
- ☐ ~~LINES~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.